

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Eu^{3+} NAS PROPRIEDADES DAS CERÂMICAS $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$

Janaina Viana Barros, janavbarros@yahoo.com.br¹

P. L. Cunha Filho, linharessf@df.ufpe.bre-mail²

W. M. de Azevedo, wma@ufpe.br³

J. Albino Aguiar, albino@df.ufpe.br^{2,4}

¹FACETEG, Universidade de Pernambuco, 55.294-902, Garanhuns, Brasil.

²Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

⁴Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

Resumo: As propriedades estruturais e luminescentes do sistema cerâmico $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, BLZO, dopados com Eu, foram investigados em função da concentração de dopantes adicionada à matriz. As partilhas cerâmicas foram preparadas pelo método da reação de combustão. Por meio da análise de difração de raios X foi possível identificar a formação da fase cristalina desejada, perovskita, com simetria cúbica e também traços de fases secundárias que foi identificada como hidróxido de sódio. O espectro de emissão foi coletado excitando-se a amostra em 254 nm o qual apresentou as transições características do íon Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$). Observou-se que as amostras $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ sinterizadas a 1350°C/15h apresentaram uma alta simetria local (tipo O_h) e um menor percentual de $\text{La}(\text{OH})_3$.

Palavras-chave: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, luminescência, síntese de combustão

1. INTRODUÇÃO

As perovskitas são uma grande família de cerâmicas cristalinas. Elas estão divididas em duas categorias: simples e complexas. As perovskitas simples possuem fórmula geral ABO_3 , enquanto que a complexa é representada por $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita primitiva (ABO_3) (Brandle & Fratello, 1990), (Pizani et al., 2000).

Apesar dos compostos com estrutura do tipo perovskita ter sido extensivamente pesquisados ao longo dos 60 anos, somente nas últimas duas décadas têm sido estudados quanto às suas propriedades luminescentes à temperatura ambiente, antes limitada somente a temperaturas criogênicas (Blasse & Grabmaier, 1994).

A luminescência é a conversão de radiação ou outras formas de energia em luz visível. A luminescência ocorre quando a radiação incidente excita os elétrons da banda de valência, através do gap de energia, para a banda de condução. Quando os elétrons retornam para a banda de valência, fótons são emitidos. Os fótons emitidos por um material luminescente podem ocorrer nas regiões do visível, ultravioleta, ou no infravermelho do espectro. A luminescência é observada em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), para ambos os compostos inorgânicos e orgânicos (Issler & Torardi, 1995).

Esses materiais, além de serem usados em aparelhos de televisão, são usados também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios- γ e elétrons), sinalizadores de segurança, sinais de trânsito, iluminação de emergência, displays de relógios, calculadoras, celulares, painéis eletrônicos, diodos, estamparia têxtil, além de outros (Blasse & Grabmaier, 1994).

Este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades luminescentes das perovskitas $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ dopadas com o íon Eu^{3+} .

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Síntese Química

Este trabalho descreve a obtenção da perovskita $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ dopada com Eu^{3+} , por meio do método da reação de combustão. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, nitrato de lantânio, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de európio, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e cloreto de zircônio, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

O ácido cítrico, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, foi acrescentado na solução como agente complexante. Este, possuindo o número de mols igual à soma dos números de mols dos cátions.

A solução contendo, todos os nitratos e o agente complexante foi ajustado com hidróxido de amônia, NH_4OH , a fim de obter um pH igual a 7. O ajuste do pH da solução é de grande importância, para ocorrer a dissociação do agente complexante, ácido cítrico, e os íons metálicos que são fortemente dependentes do pH da solução. Somente quando o pH da solução for superior a 6,4, a reação complexante ocorre completamente (Zhang & Gao, 2004).

A solução já neutralizada foi aquecida sobre uma placa até torna-se viscosa (ou seja, perdeu água e provavelmente alguns gases) quando, então foi transferida para um forno tubular ($\sim 480^\circ C$), onde ocorreu a combustão. Em seguida, calcinou-se o material a uma temperatura de $1000^\circ C$ por 8h. Com o pó calcinado, prosseguiu-se o experimento preparando-se três amostras com uma dopagem de íon Eu^{3+} de 0,02, 0,04 e 0,08 mol de Eu^{3+} e então foram tratadas termicamente na temperatura de $1350^\circ C$ por 15 h, para acompanhar a evolução das fases cristalinas durante a sinterização.

Métodos de Caracterização

Com o intuito de identificar as fases cristalinas, as amostras foram analisadas pela técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro SIEMENS D 5000, nas seguintes condições: radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida em 40 kV de corrente e filamento de 40 mA; intervalo de $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de até 1s. Essas análises foram realizadas nas dependências do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

As medidas de microscopia foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura comercial da JEOL modelo JSN-5900 usando como detector um filme fino amorfo de berílio com resolução de 128 eV.

As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para tornarem-se condutoras. Depois foram coladas no suporte do microscópio com tinta de carbono para assegurar um caminho condutor entre a amostra e o alvo. Fazendo isto, garante-se que as amostras estão aterradas, evitando assim o possível acúmulo de cargas eletrostáticas na superfície da amostra. Essas análises foram realizadas nas dependências do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

Os espectros de emissão das amostras de $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ foram obtidos utilizando uma lâmpada de xenônio (150 W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1 m. Os espectros das amostras $Ba_2EuZrO_{5,5}$ foram obtidos a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$), na região espectral de $5000 - 6800 \text{ \AA}$, com excitação na região ao ultravioleta em 254 nm. Estes equipamentos pertencem ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3. RESULTADOS

A Fig. 3.1 mostra tanto o difratograma de raios-X do produto da combustão quanto da amostra calcinada a uma temperatura de $1000^\circ C$ por 8h.

Os pós resultantes da combustão apresentam muitos traços de impurezas e não aparecem todos os picos principais da fase, somente os picos mais intensos. Após a realização de tratamento térmico, a calcinação, esses picos começam a se destacar, tanto os pertencentes à fase desejada quanto as das impurezas. Ao perceber a presença de impurezas no material calcinado a $1000^\circ C$ por 8h, tentou-se mexer nas variáveis, temperatura e tempo com o intuito de se obter um produto com menor quantidade das fases secundárias ou impurezas. Sendo assim, calcinou-se o material a $800^\circ C$ por 8h e $1000^\circ C$ por 7h, mas infelizmente os percentuais das fases secundárias tornaram-se mais significativos. Então, optou-se em continuar o trabalho utilizando o material calcinado a $1000^\circ C$ por 8h. A micrografia, Fig. 3.2, corresponde ao produto da combustão. Como pode ser observada, a morfologia não é uniforme, apresentando-se aglomerados de tamanhos diferentes. A presença de grãos isolados com aparência de sinterizados pode ser atribuído a uma maior tempo de permanência no forno, pois provavelmente essa área foi a primeira entrar em combustão.

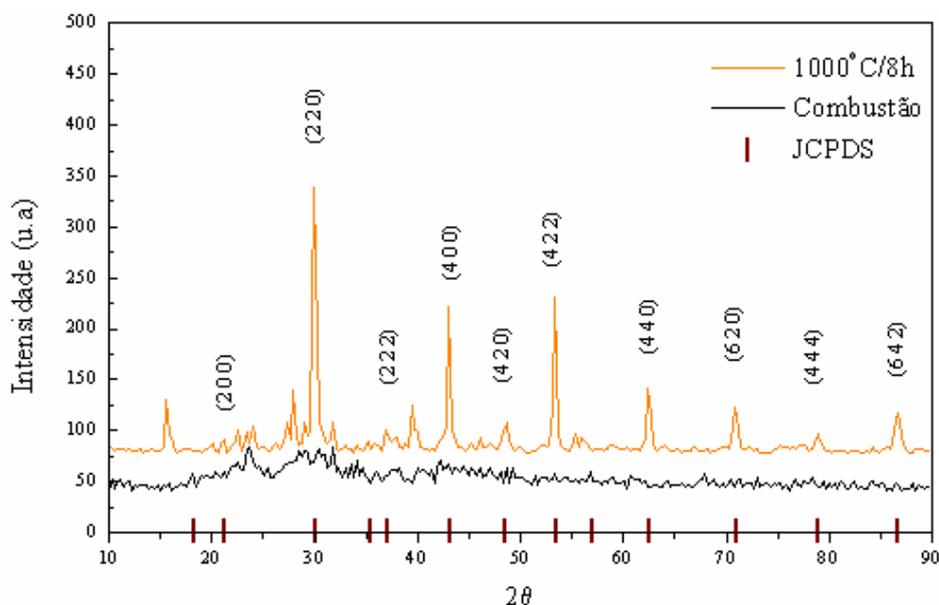


Figura 3.1 – Difratograma de raios-X de $Ba_2LaZrO_{5,5}$ obtida logo após combustão e calcinação a $1000^\circ C/8h$.

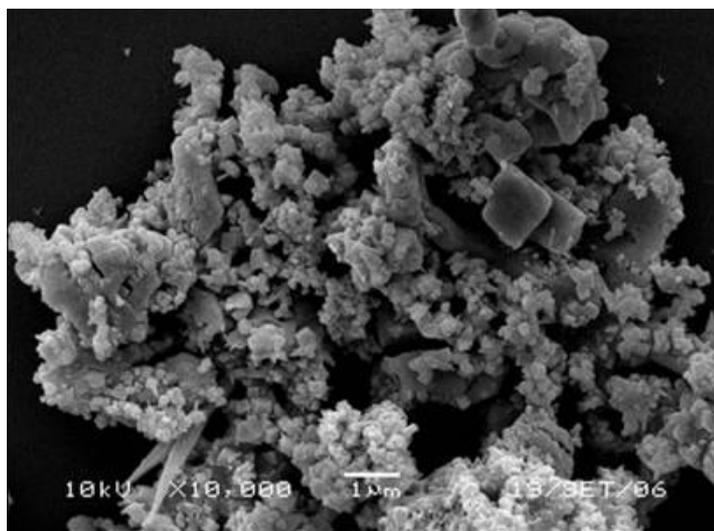


Figura 3.2 – Micrografia obtida logo após a combustão

Os difratogramas de raios-X das amostras de $Ba_2LaZrO_{5,5}$ pura e dopada com 0,02, 0,04 e 0,08 mol de Eu^{3+} tratados termicamente na temperatura de $1350^\circ C$ por 15h estão apresentados na Fig. 3.3. Essas amostras foram sinterizadas logo após a calcinação de $1000^\circ C$ por 8 h, Fig.3.1.

Os resultados confirmaram a estrutura cúbica complexa das perovskitas em todos os casos, assim como a presença de fases secundárias identificadas como $La(OH)_3$.

Com o uso do software Carine (Carine Cristallographie 3.0, 1989-1996), foi possível realizar o cálculo dos parâmetros de rede das perovskitas $Ba_2LaZrO_{5,5}$, Fig. 3.1 e $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ com $x = 0,02(a)$, $0,04(b)$ e $0,08 \%$ Eu^{3+} , Fig. 3.3.

Partindo-se das posições atômicas, foi criada uma estrutura teórica, que permitiu ser refinada até coincidir com a estrutura real do material mediante o ajuste dos difratogramas de raios-X experimentais. O ajuste revelou uma simetria cúbica, com parâmetro de rede igual a $8,4020 \text{ \AA}$ para as composições de $Ba_2LaZrO_{5,5}$ puro e dopado com 0,02 e 0,04 % Eu^{3+} e $8,4070 \text{ \AA}$ para $0,08\% Eu^{3+}$. Analisando os resultados, observa-se que as amostras dopadas com $0,08\% Eu^{3+}$ obteve um parâmetro de rede ligeiramente superior, ou seja, $8,4070 \text{ \AA}$, provavelmente isso ocorreu devido a maior incorporação do európio na estrutura $Ba_2LaZrO_{5,5}$. Mas, mesmo assim as composições apresentaram valores similares, comprovando assim a formação da estrutura da perovskita.

A análise microestrutural realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ com $x = 0(a)$, $0,02(b)$, $0,04(c)$ e $0,08 \%$ Eu^{3+} ($1350^\circ C/15 h$), Fig. 3.3, revelaram uma uniformidade de tamanho e formato de grãos.

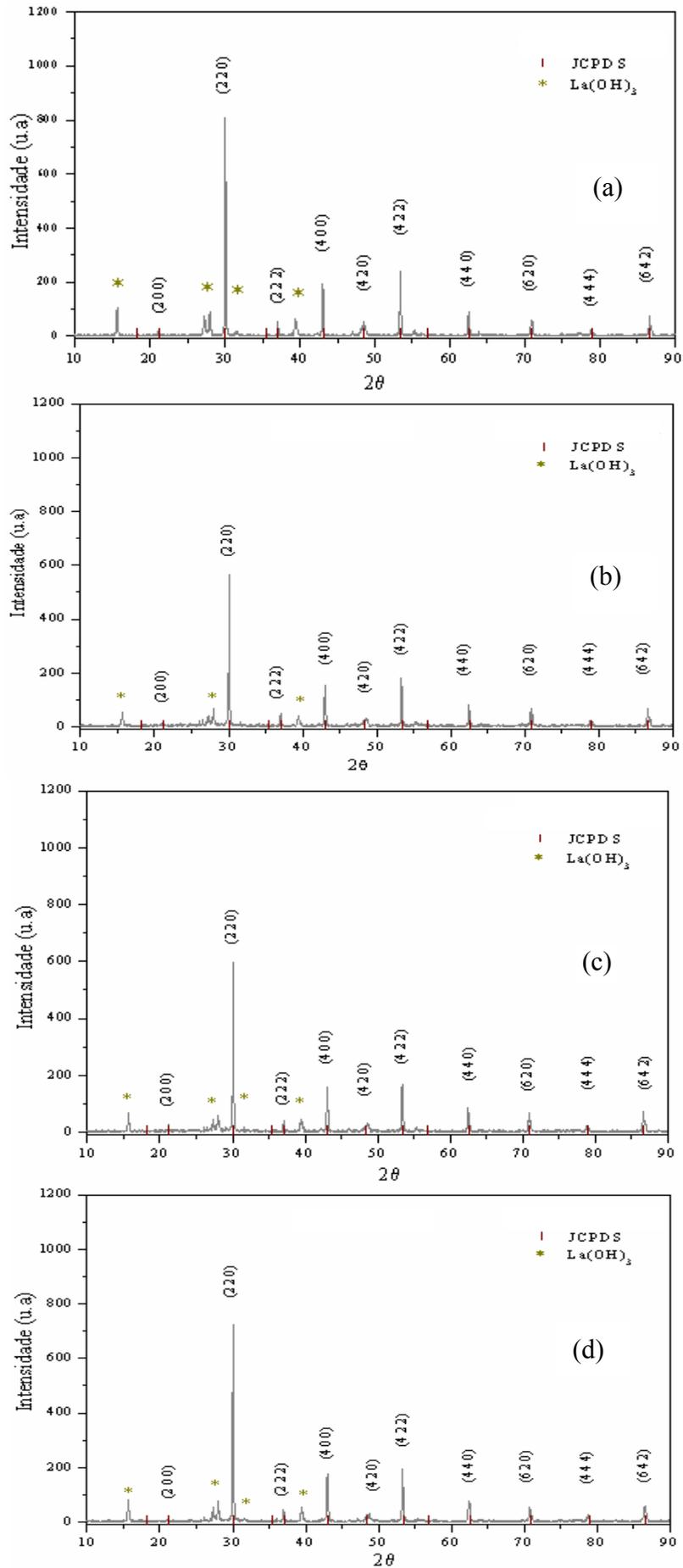


Figura 3.3 – Difratoigramas de raios-X de Ba₂La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5} com x= 0 (a), 0,02 Eu³⁺ (b), 0,04 Eu³⁺ (c) e 0,08 Eu³⁺ (d) sinterizado a 1350°C for 15h.

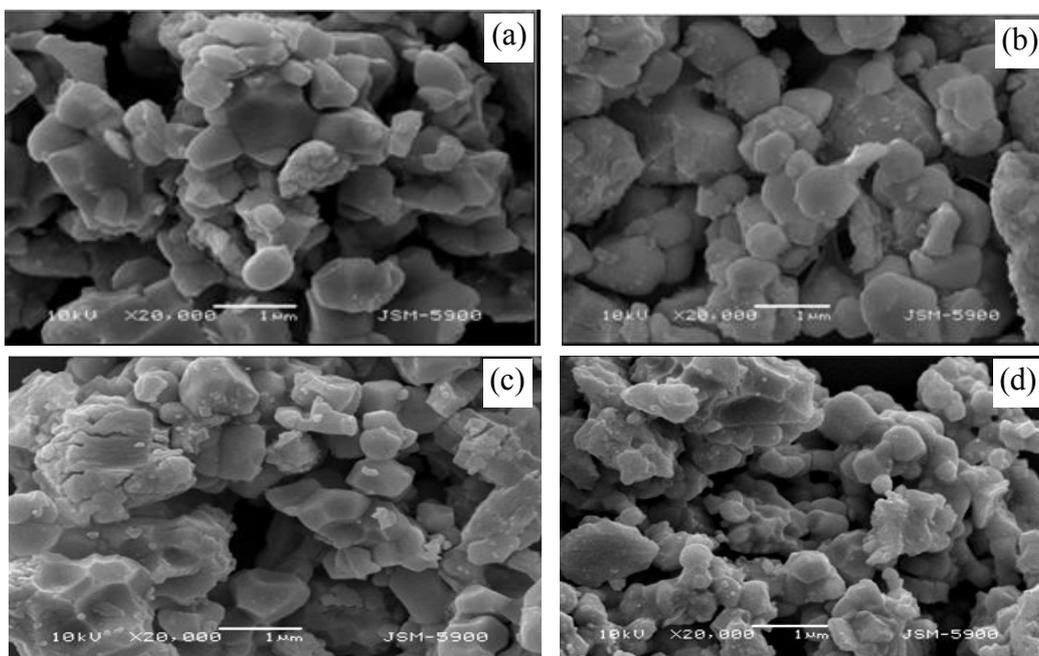


Figura 3.4 – Micrografias de $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5.5}$ com $x = 0$ (a), $0,02 \text{ Eu}^{3+}$ (b), $0,04 \text{ Eu}^{3+}$ (c) e $0,08 \text{ Eu}^{3+}$ (d), sinterizado a 1350°C for 15h.

A Fig 3.5 apresenta os espectros de emissão das amostras $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5.5}$ com $x = 0,02 \text{ Eu}^{3+}$, $0,04 \text{ Eu}^{3+}$ e $0,08 \text{ Eu}^{3+}$ obtidas por meio do método de combustão, e tratados termicamente a 1350°C por 15 h. Estes espectros foram obtidos a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$), na região espectral de $5000 - 6800 \text{ \AA}$, com excitação na região ao ultravioleta em 254 nm .

As bandas relativas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida por dipolo magnético (DM), apresentam uma emissão radiativa praticamente insensível ao ambiente químico, porém o seu alargamento é um indicativo de que a simetria por íons Eu^{3+} na matriz não é homogênea.

Por outro lado, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, permitida por dipolo elétrico forçado (DEF) é hipersensível ao ambiente do campo cristalino em torno do íon Eu^{3+} , e apresenta-se como a transição dominante. No espectro de emissão, o aparecimento desta transição é indicativo de que os sistemas não apresentam centro de inversão em torno do íon terra rara.

Ao analisar o espectro de emissão, Fig. 3.5, da amostra submetida a um tratamento de 1350°C , foi possível detectar uma banda tanto para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ quanto para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e duas bandas para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Nota-se a presença de uma banda mais intensa na região correspondente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, sendo assim sugere-se um grupo de simetria cúbica do tipo O_h , ou seja, uma alta simetria íon (Silva, 1997).

Verifica-se também que as amostras $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ dopado com $0,02 \text{ mol de Eu}^{3+}$ (Fig. 3.4) e sinterizados a 1350°C apresentaram a maior intensidade luminescente, enquanto para as demais dopagem de Eu^{3+} ($0,04$ e $0,08 \text{ mol de Eu}^{3+}$) observa-se a extinção da luminescência (luminescence quenching).

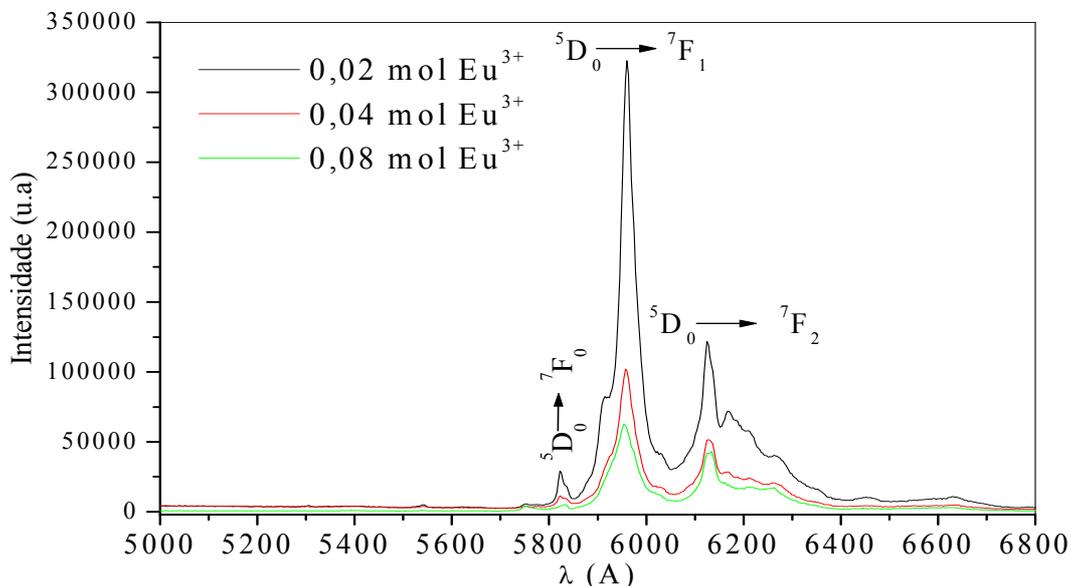


Figura 3.5 – Espectro de Luminescência de $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5.5}$ com $x = 0,02 \text{ Eu}^{3+}$, $0,04 \text{ Eu}^{3+}$ e $0,08 \text{ Eu}^{3+}$ sinterizado a 1350°C for 15h.

4. CONCLUSÃO

Os resultados de difração de raios-X mostraram para todas as amostras ($\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$) sinterizadas, fases características da perovskita e também, traços de fases secundárias ao qual se identificou como óxido de lantânio.

As micrografias revelaram que após a combustão, as partículas tendem a se aglomerar, mesmo sem ter sido submetido a qualquer tratamento térmico.

Uma vez sinterizada as amostras ($\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$) puras e dopadas a 1350°C por 15h observou-se uma microestrutura homogênea em relação aos tamanhos médios e distribuição de grãos.

O estudo espectroscópico das cerâmicas $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ dopadas com 0,02, 0,04, 0,08 mol de Eu^{3+} permitiu a identificação da simetria local do íon de Eu^{3+} .

Observou-se que as amostras de $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ sinterizadas a 1350°C apresentaram uma alta simetria local (tipo O_h) e um menor percentual de fases de $\text{La}(\text{OH})_3$.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FACEPE e CNPQ pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brandle, C.D. & Fratello, V.J., 1990, "Preparation of Perovskite Oxide for High Tc Superconductor Substrates. J. Mater. Res., Res., Vol. 5, pp. 2160-2164.
- Blasse, G.; Grabmaier, B. C., 1994, "Luminescent Materials", Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.
- Carine Cristallographie 3.0, DIVERGENT S.A, France, 1989-1996
- Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Paris, E. C.; Rangel, J. H.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Varela, J. A. e Delega, P., 2000 "Photoluminescence Disordered ABO_3 Perovskites". Appl. Phys. Lett., Vol. 6, No 77, pp. 824 .
- Issler, S.L. e Torardi, C.C., 1995, J. Alloy Comp., Vol. 229, pp. 54.
- Silva J. E. C. Silva, 1997, "Geração e controle das cores-luz primárias em materiais vítreos dopados com tríades de lantanídeos, Diss. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências, UFPE.
- Zhang, J. & Gao, L., 2004, "Synthesis of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by the nitrate-citrate combustion method, Mat. Res. Bull. 39, pp. 2249-2225.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores J. V. Barros, P. L. Cunha Filho, W. M. de Azevedo e J. Albino Aguiar são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

EFFECT OF CONCENTRATION OF Eu^{3+} IN PROPERTIES OF CERAMICS $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$

Janaina Viana Barros, janavbarros@yahoo.com.br¹

P. L. Cunha Filho, linharessf@df.ufpe.br-mail²

W. M. de Azevedo, wma@ufpe.br³

J. Albino Aguiar, albino@df.ufpe.br^{2,4}

¹FACETEG, Universidade de Pernambuco, 55.294-902, Garanhuns, Brasil.

²Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

⁴Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

Abstract: The structural and luminescent properties of the ceramic system $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, BLZO, doped with Eu, were investigated according to the concentration of dopants added to the array. The shares ceramics were prepared by the method of combustion reaction. Through the analysis of X-ray diffraction was possible to identify the crystalline phase of desired perovskite with cubic symmetry and also traces of secondary phases, which was identified as sodium hydroxide. The emission spectrum was collected by exciting the sample at 254 nm which presented the characteristics of the ion transitions Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$). It was observed that the samples $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ sintered at $1350^\circ\text{C}/15\text{h}$ had a high local symmetry (type O) and a lower percentage of $\text{La}(\text{OH})_3$.

Key words: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, luminescence, combustion synthesis